

Magnetically anisotropic rare earth-based nanocomposite permanent magnet

Patent Number: ■ US6261385
Publication date: 2001-07-17
Inventor(s): NOMURA TADAO (JP); OHASHI KEN (JP)
Applicant(s): SHINETSU CHEMICAL CO (US)
Requested Patent: ■ JP11097222
Application Number: US19980153893 19980916
Priority Number(s): JP19970255255 19970919
IPC Classification: H01F1/053
EC Classification: H01F1/057C
Equivalents:

Abstract

Disclosed is a novel magnetically anisotropic rare earth-based permanent magnet having a nanocomposite structure consisting of a hard magnetic phase such as Nd₂Fe₁₄B and a soft magnetic phase such as bcc-iron, Fe₃B and Fe₂B in a volume ratio of 10:90 to 90:10 uniformly dispersed each in the other in a fineness of a few tens nanometers, in which particles of the hard magnetic phase are aligned in a direction relative to the easy magnetization axes of the particles. Such an anisotropic permanent magnet can be prepared by the method comprising: preparing a starting amorphous alloy of a composition susceptible to dispersion precipitation of the hard magnetic phase, for example, by the melt-spun method; forming the amorphous alloy into a magnet block; heating the magnet block at 600 to 1000 C. to effect dispersion precipitation of the hard magnetic phase; and deforming the magnet block at the elevated temperature by compression unidirectionally so that the particles of the hard magnetic phase are aligned relative to the easy magnetization axes of the particles

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-97222

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月9日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
H 0 1 F 1/053		H 0 1 F 1/04	H
B 2 2 F 1/00		B 2 2 F 1/00	Y
H 0 1 F 1/06		H 0 1 F 7/02	C
7/02		C 2 2 C 38/00	3 0 3 D
// C 2 2 C 38/00	3 0 3	H 0 1 F 1/06	A
審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願平9-255255

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月19日

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 野村 忠雄

福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内

(72) 発明者 大橋 健

福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内

(74) 代理人 弁理士 山本 亮一 (外1名)

(54) 【発明の名称】 異方性希土類永久磁石材料及び磁石粉末

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 硬磁性相と軟磁性相が微細分散し、かつ硬磁性相の磁化容易軸が揃っている組織を有した異方性希土類永久磁石材料及び磁石粉末を得る。

【解決手段】 硬磁性相と軟磁性相が微細に分散した内部組織を有する希土類永久磁石において、急冷薄帯の合金原料が加熱された状態で一軸方向に加圧変形されることによって、硬磁性相の磁化容易軸が一方向に揃えられたことを特徴とする異方性希土類永久磁石、また当該磁石を粉砕してなる異方性希土類磁石粉末。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 硬磁性相と軟磁性相が微細に分散した内部組織を有する希土類永久磁石において、急冷薄帯の合金原料が加熱された状態で一軸方向に加圧変形されることによって、硬磁性相の磁化容易軸が一方向に揃えられたことを特徴とする異方性希土類永久磁石。

【請求項2】 硬磁性相が $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ であり、軟磁性相が bcc-Fe 、 Fe_3B 、 Fe_2B のうち少なくとも1種以上を含んでおり、かつ軟磁性相の体積割合が10～90%である請求項1記載の異方性希土類永久磁石。

【請求項3】 硬磁性相が $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{14}\text{B}$ であり、軟磁性相が Fe-Co 合金、 $(\text{Fe}, \text{Co})_3\text{B}$ 、 $(\text{Fe}, \text{Co})_2\text{B}$ のうち少なくとも1種以上を含んでおり、かつ軟磁性相の体積割合が10～90%である請求項1記載の異方性希土類永久磁石。

【請求項4】 硬磁性相が $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ もしくは $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17}$ であり、軟磁性相が Co もしくは Fe-Co 合金を含んでおり、かつ軟磁性相の体積割合が10～90%である請求項1記載の異方性希土類永久磁石。

【請求項5】 硬磁性相が $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{M1})_{12}$ もしくは $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{M1})_{12}$ であり、軟磁性相が bcc-Fe もしくは Fe-Co 合金、 Fe-M1 合金、 Fe-M1 金属間化合物、 Fe-Co-M1 合金、 Fe-Co-M1 金属間化合物のうち少なくとも1種以上を含んでおり（ただしM1は、Ti、V、Cr、Mo、Si、Cuのうちの1種以上）、かつ軟磁性相の体積割合が10～90%である請求項1記載の異方性希土類永久磁石。

【請求項6】 硬磁性相が $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 窒化物もしくは $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17}$ 窒化物であり、軟磁性相が bcc-Fe もしくは Fe-Co 合金を含んでおり、かつ軟磁性相の体積割合が10～90%である請求項1記載の異方性希土類永久磁石。

【請求項7】 硬磁性相が $(\text{Nd}, \text{M2})\text{Fe}_x$ 窒化物もしくは $(\text{Nd}, \text{M2})(\text{Fe}, \text{Co})_x$ 窒化物（ただし $5 \leq x \leq 12$ ）であり、軟磁性相が bcc-Fe 、 Fe-M2 合金、 Fe-M2 金属間化合物、 Fe-Co 合金、 Fe-Co-M2 合金、 Fe-Co-M2 金属間化合物のうち少なくとも1種以上を含んでおり（ただしM2は、Ti、V、Zr、Nb、Hf、Ta、Si、Alのうちの1種以上）、かつ軟磁性相の体積割合が10～90%である請求項1記載の異方性希土類永久磁石。

【請求項8】 請求項1記載の磁石を粉砕することにより得られる異方性希土類磁石粉末。

【請求項9】 硬磁性相が $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ であり、軟磁性相が bcc-Fe 、 Fe_3B 、 Fe_2B のうち少なくとも1種以上を含んでおり、かつ軟磁性相の体積割合が10～90%である請求項8記載の異方性希土類永久磁石粉末。

【請求項10】 硬磁性相が $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{14}\text{B}$ であり、軟磁性相が Fe-Co 合金、 $(\text{Fe}, \text{Co})_3\text{B}$ 、 $(\text{Fe}, \text{Co})_2\text{B}$ のうち少なくとも1種以上を含んでおり、かつ軟磁性相の体積割合が10～90%である請求項8記載の異方性希土類永久磁石粉末。

【請求項11】 硬磁性相が $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ もしくは $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{C}$

$\text{o})_{17}$ であり、軟磁性相が Co もしくは Fe-Co 合金を含んでおり、かつ軟磁性相の体積割合が10～90%である請求項8記載の異方性希土類永久磁石粉末。

【請求項12】 硬磁性相が $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{M1})_{12}$ もしくは $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{M1})_{12}$ であり、軟磁性相が bcc-Fe もしくは Fe-Co 合金、 Fe-M1 合金、 Fe-M1 金属間化合物、 Fe-Co-M1 合金、 Fe-Co-M1 金属間化合物のうち少なくとも1種以上を含んでおり（ただしM1は、Ti、V、Cr、Mo、Si、Cuのうちの1種以上）、かつ軟磁性相の体積割合が10～90%である請求項8記載の異方性希土類永久磁石粉末。

【請求項13】 硬磁性相が $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 窒化物もしくは $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17}$ 窒化物であり、軟磁性相が bcc-Fe もしくは Fe-Co 合金を含んでおり、かつ軟磁性相の体積割合が10～90%である請求項8記載の異方性希土類永久磁石粉末。

【請求項14】 硬磁性相が $(\text{Nd}, \text{M2})\text{Fe}_x$ 窒化物もしくは $(\text{Nd}, \text{M2})(\text{Fe}, \text{Co})_x$ 窒化物（ただし $5 \leq x \leq 12$ ）であり、軟磁性相が bcc-Fe 、 Fe-M2 合金、 Fe-M2 金属間化合物、 Fe-Co 合金、 Fe-Co-M2 合金、 Fe-Co-M2 金属間化合物のうち少なくとも1種以上を含んでおり（ただしM2は、Ti、V、Zr、Nb、Hf、Ta、Si、Alのうちの1種以上）、かつ軟磁性相の体積割合が10～90%である請求項8記載の異方性希土類永久磁石粉末。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、異方性希土類永久磁石及び磁石粉末に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、希土類永久磁石は Sm-Co 系、 Nd-Fe-B 系などが量産化されているが、特に Nd-Fe-B 磁石は高い磁気特性を有し、また Sm-Co 系磁石に比較して材料コストが低いことから需要が増大している。この Nd-Fe-B 永久磁石には、いくつかの製法が開発されている。もっとも工業化の進んでいる製造方法は焼結法である。この焼結磁石は、硬磁気特性を有する $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ を主相とし、さらに Nd リッチ相、 $\text{Nd}_{11}\text{Fe}_4\text{B}_4$ 相（ B リッチ相）を含んだ組織を有するが、製法としては $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化学量論組成よりも若干 Nd 、 B 過剰な組成で溶解した合金を数 μm の微粉に粉砕し磁場中成形により磁化容易軸を一方向に揃えた後、1100℃付近の温度で焼結し、さらに低温時効処理する（M.Sagawa et al, Japanese Journal of Applied Physics 26(1987) 785）方法が知られており、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相が周囲を取り囲んだ Nd リッチ相により界面をクリーニングされることで保磁力が発現し、異方性永久磁石となる。他方、磁石組成の溶湯を回転ロール上に吹き出して高速凝固させるメルトスパン法によって急冷薄帯合金を作製し、これをもとに磁石を作製する方法も開発されている（R.W.Lee, Physics Letter 46(1985) 790など）。この磁石は同じく $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ を主相とするものの、結晶粒径が20～100nmと焼結磁石に比べて小さく、単磁区粒径であることが保磁力の起因となっている。これに

は三つのタイプがある。第1のタイプは急冷薄帯を粉碎したものを樹脂と混合、成形してボンド磁石とするもので、これは工程が簡単であるものの、磁化容易軸が一方方向に揃わず等方性で、かつ充填密度が低いために、磁気特性は劣る。第2のタイプは、該急冷薄帯粉をホットプレスして等方性バルク磁石とするものであり、第3のタイプはこれにさらに熱間加工を施し加圧方向に磁化容易軸を揃えるものである（特開昭60-100402号公報など）。

【0003】一方、さらなる高性能の次世代磁石探索が行われている中で、近年ナノコンポジット磁石が注目を集めている（E.F.Kneller et al, IEEE Transaction Magnetism 27(1991)3588 他）。上記の焼結磁石、急冷磁石は硬磁性相である $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相を主相としているものの、bcc-Feや Fe_3B 、 Fe_2B などのFeリッチな軟磁性相は含んでいない。これに対し、ナノコンポジット磁石は硬磁性相と軟磁性相が数十nmオーダーで微細分散した組織からなり、両相の磁化が交換相互作用で結び付くことによって軟磁性相の磁化は容易に反転せず、全体として単一な硬磁性相のように振る舞うものである。既存材料の組み合わせでも、これによって保磁力を損なうことなく、より高い飽和磁化を得られる可能性がある。計算では異方性化した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3/\text{Fe-Co}$ において、 $(\text{BH})_{\text{max}} = 137 \text{ MG Oe}$ の値が報告されている（R.Skromski et al, Physical Review B 48(1993) 15812）。ナノコンポジット磁石を実際に作製した実験例としては、これまで $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$ （R.Coehoorn et al, Journal de Physique 49(1988)C8-669）、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}$ （特開平7-173501号公報、特開平7-176417号公報や、L.Withanawasam et al, Journal of Applied Physics 76(1994)7065など）や $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3/\text{Fe}$ （J.Ding et al, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 124(1993)L1）などの組み合わせが報告されている。しかし、これらの研究で行われている微細分散組織の作製方法としては、いずれもメルトスパン法による急冷薄帯やメカニカルアロイング（MA）法により得られたアモルファス合金粉末を熱処理して微結晶化する手段が取られているため、このままでは前述の第1タイプと同じく結晶方位が揃えることができず、磁氣的に等方性のものしか得られない。したがって現時点まで異方性ナノコンポジット磁石を作製した報告はなく、その実現が待たれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このように磁気異方性を有するナノコンポジット永久磁石は、計算や理論では報告されているものの、これまで実際に作製された報告はない。本発明は、従来の作製方法にさらなる改良を加えることにより、硬磁性相と軟磁性相が微細に分散し、かつ硬磁性相の磁化容易軸が揃っている組織を有した異方性希土類永久磁石を実現させることを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らはかかる問題を解決するために鋭意検討した結果、熱処理により硬磁性相と軟磁性相が微細分散析出するような組成の急冷薄帯合金を熱間加工することにより、上記希土類永久磁石が得られることを見出し、諸条件を確立して本発明を完成させた。その要旨は、硬磁性相と軟磁性相が微細に分散した内部組織を有する希土類永久磁石において、急冷薄帯の合金原料が加熱された状態で一軸方向に加圧変形されることによって、硬磁性相の磁化容易軸が一方方向に揃えられた異方性希土類永久磁石及びこの粉碎により得られる異方性希土類磁石粉末にある。

【0006】

【発明の実施の形態】上記異方性希土類永久磁石の硬磁性相は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{14}\text{B}$ 、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 、 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17}$ 、 $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{M1})_{12}$ 、 $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{M1})_{12}$ （ただしM1はTi、V、Cr、Mo、Si、Cuのうちの1種以上）、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 窒化物、 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17}$ 窒化物、 $(\text{Nd}, \text{M2})\text{Fe}_x$ 窒化物もしくは $(\text{Nd}, \text{M2})(\text{Fe}, \text{Co})_x$ 窒化物（ただし $5 \leq x \leq 12$ 、M2はTi、V、Zr、Nb、Hf、Ta、Si、Alのうちの1種以上）などから選ばれる相であり、軟磁性相はbcc-Fe、 Fe_3B 、 Fe_2B 、Fe-Co合金、 $(\text{Fe}, \text{Co})_3\text{B}$ 、 $(\text{Fe}, \text{Co})_2\text{B}$ 、Fe-M1合金、Fe-M1金属間化合物、Fe-Co-M1合金、Fe-Co-M1金属間化合物、Fe-M2合金、Fe-M2金属間化合物、Fe-Co-M2合金、Fe-Co-M2金属間化合物などの少なくとも1種以上を含んでおり、かつ軟磁性相の体積割合が10～90%である。

【0007】また、上記磁石粉末の硬磁性相は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{14}\text{B}$ 、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 、 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17}$ 、 $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{M1})_{12}$ 、 $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{M1})_{12}$ （ただしM1はTi、V、Cr、Mo、Si、Cuのうちの1種以上）、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 窒化物、 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17}$ 窒化物、 $(\text{Nd}, \text{M2})\text{Fe}_x$ 窒化物もしくは $(\text{Nd}, \text{M2})(\text{Fe}, \text{Co})_x$ 窒化物（ただし $5 \leq x \leq 12$ 、M2はTi、V、Zr、Nb、Hf、Ta、Si、Alのうちの1種以上）などから選ばれる相であり、軟磁性相はbcc-Fe、 Fe_3B 、 Fe_2B 、Fe-Co合金、 $(\text{Fe}, \text{Co})_3\text{B}$ 、 $(\text{Fe}, \text{Co})_2\text{B}$ 、Fe-M1合金、Fe-M1金属間化合物、Fe-Co-M1合金、Fe-Co-M1金属間化合物、Fe-M2合金、Fe-M2金属間化合物、Fe-Co-M2合金、Fe-Co-M2金属間化合物などの少なくとも1種以上を含んでおり、かつ軟磁性相の体積割合が10～90%である。

【0008】以下に、本発明を詳述に説明する。本発明において、その最終的な組織は、硬磁性相と軟磁性相が微細に分散しかつ硬磁性相の磁化容易軸が一方方向に揃えられた状態からなっている。硬磁性相は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{14}\text{B}$ 、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 、 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17}$ 、 $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{M1})_{12}$ 、 $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{M1})_{12}$ （ただしM1はTi、V、Cr、Mo、Si、Cuのうちの1種以上、以下同）、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 窒化物、 $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17}$ 窒化物、 $(\text{Nd}, \text{M2})\text{Fe}_x$ 窒化物もしくは $(\text{Nd}, \text{M2})(\text{Fe}, \text{Co})_x$ 窒化物（ただし $5 \leq x \leq 12$ 、M2はTi、V、Zr、Nb、Hf、Ta、Si、Alのうちの1種以上、以下同）などから選ばれる相であり、軟磁性相はbcc-Fe、 Fe_3B 、 Fe_2B 、Fe-Co合金、 $(\text{Fe}, \text{Co})_3\text{B}$ 、 $(\text{Fe}, \text{Co})_2\text{B}$ 、Fe-M1合金、Fe

-M1 金属間化合物、Fe-Co-M1合金、Fe-Co-M1金属間化合物、Fe-M2 合金、Fe-M2 金属間化合物、Fe-Co-M2合金、Fe-Co-M2金属間化合物などの少なくとも1種以上を含んでおり、かつ軟磁性相の体積割合が10~90%である。

【0009】この磁石の作製は以下のように行なわれる。まず所定組成合金の溶融体を急冷してアモルファスもしくはアモルファスと微結晶の混在した急冷薄帯合金を作製する。このときの組成は、熱処理を施すことにより硬磁性相と軟磁性相が微細分散析出するような組成とする。また最終的な試料における軟磁性相の体積割合は10~90%となるようにする。10%未満では飽和磁化の向上がわずかで、ナノコンポジット磁石とするメリットがない。また90%を超えると硬磁性相割合が少なすぎて、磁石の保磁力低下が著しい。

【0010】以下、具体的な材料について記述すると、例えば硬磁性相/軟磁性相の組み合わせが $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{bcc-Fe}$ の場合にはFe-2~10at% Nd-1~8at%B程度の組成とするのが好ましく、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$ の場合にはFe-2~10at% Nd-15~25at%B程度の組成が好ましい。また $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_2\text{B}$ の場合にはFe-2~10at% Nd-25~35at%B程度の組成が好ましい。またこれらの中間組成を選ぶことにより、bcc-Fe、 Fe_3B 、 Fe_2B などの軟磁性相が共存する組織にすることもできる。

【0011】Feの一部をCoで置換することにより、 $\text{Nd}_2(\text{Fe},\text{Co})_{14}\text{B}/\text{Fe-Co}$ 合金、 $\text{Nd}_2(\text{Fe},\text{Co})_{14}\text{B}/(\text{Fe},\text{Co})_3\text{B}$ 、 $\text{Nd}_2(\text{Fe},\text{Co})_{14}\text{B}/(\text{Fe},\text{Co})_2\text{B}$ などの組み合わせとしてもよい。さらに特性を向上させるために、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Tl、Pb、Biなどから選ばれる元素をFeを置換する形で何種類か添加してもよい。このとき添加量が多すぎると飽和磁化の低下を招くため、置換量は多くとも5at%以下が望ましい。また保磁力をさらに向上させるためにNdの一部をPr、Tb、Dy、Hoなど他の希土類元素で置換してもよい。

【0012】硬磁性相/軟磁性相が $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}/\text{Co}$ のときは、Co-2~10at%Sm程度の組成が好ましい。またCoの一部をFeで置換して $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17}/\text{Fe-Co}$ 合金とし、特性向上のために上述の元素群で置換したりしてもよいし、さらにSmの一部をCeなど他の希土類元素やミッシュメタルで置換してもよい。

【0013】硬磁性相/軟磁性相が $\text{Sm}(\text{Fe},\text{M1})_{12}/\text{bcc-Fe}$ の場合、M1元素は上記1-12結晶構造を安定化するために必要であるが、元素によって最適な組成が異なる。例えば、M1=Tiのときは $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$ が安定であるし、V、Cr、Mo、Siなどのときは $\text{SmFe}_{10}\text{M1}_2$ が安定化しやすいので、元素に合わせて出発組成を調整する。また軟磁性相はbcc-Fe以外にFe-M1合金、Fe-M1金属間化合物であってもよい。さらにFeの一部をCoで置換して $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co},\text{M1})_{12}/\text{Fe-Co}$ 合金や、 $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co},\text{M1})_{12}/\text{Fe-Co-M1}$ 合金、Sm

(Fe,Co,M1)₁₂/Fe-Co-M1金属間化合物としたり、さらに特性を向上させるためにAl、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Tl、Pb、Biなどから選ばれる元素をFeを置換する形で何種類か添加してもよい。さらにSmの一部を他の希土類元素で置換してもよい。

【0014】硬磁性相/軟磁性相が $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 窒化物/bcc-Feのときは、Fe-2~10at%Sm程度の組成が好ましい。硬磁性相の窒化は後工程の熱処理時に同時に行う。この場合もまた、Feの一部をCoで置換して $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17}$ 窒化物/Fe-Co合金としたり、上述の元素群で置換したりしてもよいし、Smの一部を他の希土類元素で置換してもよい。

【0015】硬磁性相が $(\text{Nd},\text{M2})\text{Fe}_x$ 窒化物もしくは $(\text{Nd},\text{M2})(\text{Fe},\text{Co})_x$ 窒化物の場合、この窒化物相の基となる $(\text{Nd},\text{M2})\text{Fe}_x$ 化合物については NdFe_2 、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ など2元系安定相と同じ結晶構造を有するものの他、1-7相、1-12相のように多元系で安定化する化合物や準安定相など多くの化合物が存在し、したがってその窒化物も数多くあるが、Xが5よりも小さい場合は化合物が室温で強磁性となりやすく、Xが12よりも大きいときは十分な磁気異方性を有しにくい。ゆえに硬磁性相である $(\text{Nd},\text{M2})\text{Fe}_x$ 窒化物のXは $5 \leq X \leq 12$ の範囲が望ましい。また軟磁性相もbcc-Feに限定されず、Fe-M2合金や、Fe-M2金属間化合物、あるいはこれらが共存するものであってもよい。この場合もまた、硬磁性相の窒化は後工程の熱処理時に同時に行うものであり、さらにFeの一部をCoで置換して $(\text{Nd},\text{M2})(\text{Fe},\text{Co})_x$ 窒化物/Fe-Co合金や $(\text{Nd},\text{M2})(\text{Fe},\text{Co})_x$ 窒化物/Fe-Co-M2合金、 $(\text{Nd},\text{M2})(\text{Fe},\text{Co})_x$ 窒化物/Fe-Co-M2金属間化合物などとし、また上述の元素群で置換したりしてもよいし、Ndの一部を他の希土類元素で置換してもよい。具体的な例をいくつか挙げれば、 $(\text{Nd},\text{Zr})\text{Fe}_7$ 窒化物/bcc-Fe、 $(\text{Nd},\text{Zr})\text{Fe}_7$ 窒化物/Fe-Zr、 $(\text{Nd},\text{Zr})\text{Fe}_7$ 窒化物/Fe₃Zr、 $(\text{Nd},\text{Zr})(\text{Fe},\text{Co})_7$ 窒化物/Fe-Co、 $(\text{Nd},\text{Zr})\text{Fe}_9$ 窒化物/bcc-Fe、 $(\text{Nd},\text{Zr})(\text{Fe},\text{Co})_9$ 窒化物/Fe-Co、 $(\text{Nd},\text{Zr})\text{Fe}_{10}$ 窒化物/bcc-Fe、 $(\text{Nd},\text{Zr})(\text{Fe},\text{Co})_{10}$ 窒化物/Fe-Co、 $(\text{Nd},\text{Zr})\text{Fe}_{12}$ 窒化物/bcc-Fe、 $(\text{Nd},\text{Zr})(\text{Fe},\text{Co})_{12}$ 窒化物/Fe-Co、 $(\text{Nd},\text{Nb})\text{Fe}_7$ 窒化物/bcc-Fe、 $(\text{Nd},\text{Nb})(\text{Fe},\text{Co})_7$ 窒化物/Fe-Co、 $(\text{Nd},\text{Nb})\text{Fe}_{12}$ 窒化物/bcc-Fe、 $(\text{Nd},\text{Nb})(\text{Fe},\text{Co})_{12}$ 窒化物/Fe-Co、 $(\text{Nd},\text{Hf})\text{Fe}_7$ 窒化物/bcc-Fe、 $(\text{Nd},\text{Hf})(\text{Fe},\text{Co})_7$ 窒化物/Fe-Co、 $(\text{Nd},\text{Hf})\text{Fe}_{12}$ 窒化物/bcc-Fe、 $(\text{Nd},\text{Hf})(\text{Fe},\text{Co})_{12}$ 窒化物/Fe-Coなどがあるがこれらに限定されるものではない。

【0016】急冷方法として回転ロール法、スプラット法、ガスアトマイズ法などが知られているが、なかでも回転ロール法による急冷薄帯は簡便かつ品質の良いものが得られる。Cu製ロールの場合10m/s以上、50m/s以下のロール速度で良好な特性が得られる。10m/s未満ではアモルファスの試料を得ることができず、50m/sを超

えると後の熱処理工程での結晶化が困難になる。次にこの試料を粉砕してから高温で加圧変形する。加圧変形の方法としてホットプレスによる固化成形後にホットフォームを行う方法（特開昭60-100402号公報参照）、押出加工法（小嶋ら、日本応用磁気学会誌12, (1988)219）、バック圧延法（坂本ら、日本応用磁気学会誌16, (1992)147）、衝撃圧を利用した方法（特公平7-87156号公報参照）などが用いられる。これらはいずれも従来よりNd-Fe-B系異方性磁石の作製方法として用いられてきたものであるが、Nd₂Fe₁₄B化学量論組成よりもNdリッチな組成について試みられているのに対し、本発明はいずれも硬磁性相の化学量論組成よりも希土類の少ない組成であり、bcc-Fe、Fe-Co合金その他の軟磁性相を10~90%含んでおり、かつ硬磁性相と磁気的に交換結合しているような組成を対象とするものである。このようにして得られたバルク試料は、硬磁性相と軟磁性相とが微細に分散し、かつ硬磁性相の磁化容易軸が一方に揃った組織からなる異方性希土類永久磁石となる。さらにこのバルク磁石を粉砕することにより、異方性を有するナノコンポジット希土類磁石粉末が得られる。これを樹脂と混合成形すれば高特性のボンド磁石を作製することができる。

【0017】

【実施例】次に、本発明について実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

（実施例1~16）各純金属を表1に示す所定組成となるように秤量した後、アーク溶解で合金を得た。これを

石英ノズル内に入れてAr雰囲気中で高周波溶解し、45m/sの周速度で回転しているCu製ロール上に射出して急冷薄帯を作製した。この急冷薄帯を粉砕して粉末としたものを以下のいずれかで熱間加工した。なお③の方法は硬磁性相を窒化物とするとに行った。

① Ar雰囲気中ホットプレスで固化後、再びAr雰囲気中でホットフォーム。

② Cu製容器に充填し、Ar雰囲気中で加熱した後、プレス圧縮。

③ Cu製容器に充填し、N₂雰囲気中で加熱して窒化物を形成後、プレス圧縮。

表1に、選択した方法の番号及びその時の熱処理温度を併記する。作製後試料の内部組織をTEMもしくはSEM反射電子像で観察し、各々試料において該当する軟磁性相の存在を確認するとともに、その体積比率を判定した。磁気異方性の判定は、立方形に切り出した試料に20kOe磁場印加したときの圧縮方向の磁化の大きさI_{p1}と、圧縮に垂直な方向での磁化の大きさI_{a1}の比I_{a1}/I_{p1}により行った。I_{a1}/I_{p1}の値が小さいほど磁気異方性が大きいことを表わす。また同バルク試料をボールミル粉砕した粉末を14kOe磁場中にてパラフィンで固め、このときの磁場に対して平行方向及び垂直方向に20kOe磁場印加したときの磁化の大きさI_{p2}、I_{a2}の比I_{a2}/I_{p2}を測定した。I_{a1}/I_{p1}、I_{a2}/I_{p2}を表1に併記する。

【0018】

【表1】

試料	合金組成	熱間加工方法	温度/℃	軟磁性相体積比率	I _{a1} /I _{p1}	I _{a2} /I _{p2}
実施例1	Nd ₂ Fe _{7.8} B _{1.8}	①	850	0.60	0.85	0.83
実施例2	Nd ₂ Fe _{7.8} B _{1.8}	②	750	0.85	0.88	0.88
実施例3	Nd ₂ Fe _{8.8} B _{1.2}	②	900	0.18	0.58	0.55
実施例4	Nd ₂ Fe _{8.7} B _{1.3}	②	700	0.22	0.52	0.49
実施例5	Nd ₂ Fe _{7.7} Co _{1.0} B _{1.3}	②	800	0.24	0.45	0.44
実施例6	Nd ₂ Fe _{8.8} Co _{1.0} B _{1.2}	②	750	0.50	0.35	0.34
実施例7	Sm ₂ Co _{8.4}	②	1000	0.31	0.50	0.49
実施例8	Sm ₂ Fe _{11.8} Co _{0.0}	②	1000	0.25	0.55	0.56
実施例9	Sm ₂ Fe _{10.2} Ti _{1.8}	②	900	0.42	0.51	0.49
実施例10	Sm ₂ Fe _{10.0} Co _{1.0} Ti _{1.8}	②	900	0.30	0.76	0.76
実施例11	Sm ₂ Fe _{10.8} Mo _{1.0}	②	900	0.11	0.68	0.85
実施例12	Sm ₂ Fe _{8.7} Si _{1.0} Cu _{1.3}	②	850	0.25	0.77	0.75
実施例13	Sm ₂ Fe _{10.4} -N _x	③	600	0.53	0.81	0.82
実施例14	Sm ₂ Fe _{10.0} Co _{1.0} -N _x	③	600	0.50	0.84	0.84
実施例15	Nd ₂ Zr _{1.4} Fe _{10.9} -N _x	③	600	0.21	0.93	0.91
実施例16	Nd ₂ Zr _{1.2} Fe _{10.7} Co _{1.0} -N _x	③	600	0.29	0.88	0.86
比較例1	Nd ₂ Fe _{10.0} B _{1.8}	加熱のみ	850	0.18	—	0.98

【0019】（比較例1）表1に示す組成で実施例と同

様に作製した急冷薄帯合金を粉末とした後、そのままAr

雰囲気中 850℃で加熱したのみで何ら圧縮加工を行わなかった。これをそのまま14kOe磁場中にてパラフィンで固め、同様に I_{p2} 、 I_{a2} の比 I_{a2}/I_{p2} を測定したところ、0.98であり、磁気異方性は認められなかった。

【0020】

【発明の効果】本発明によれば、磁化容易軸が揃った異方性希土類永久磁石と磁石粉末を得ることができる。